

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
18 avril 2002 (18.04.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/30854 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C07C

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/03047

(22) Date de dépôt international : 3 octobre 2001 (03.10.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/13152 13 octobre 2000 (13.10.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-
DIA POLYAMIDE INTERMEDIATES [FR/FR]; avenue
Ramboz, F-69190 SAINT-FONS (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BURAT-
TIN, Paolo [IT/FR]; 29, Place Bellecour, F-69002 LYON
(FR). GALLAND, Jean-Christophe [FR/FR]; 35, cours
Richard Vitton, F-69003 LYON (FR). CHAMARD, Alex
[FR/FR]; 10, Impasse des Canuts, F-69960 CORBAS (FR).

(74) Mandataire : ESSON, Jean-Pierre; RHODIA SER-
VICES, Direction de la Propriété Industrielle, Centre de
recherches de Lyon, B.P.62, F-69192 SAINT-FONS (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,
SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA,
ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: HYDROCYANATION METHOD FOR ETHYLENICALLY UNSATURATED ORGANIC COMPOUNDS

(54) Titre : PROCEDE D'HYDROCYANATION DE COMPOSES ORGANIQUES A INSATURATION ETHYLENIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a method for hydrocyanation of ethylenically unsaturated organic compounds into compounds comprising at least a nitrile function. More particularly, it concerns a method for hydrocyanation of organic compounds comprising at least a ethylenical bond by reacting hydrogen cyanide, in the presence of a catalytic system comprising a transition metal and an organophosphorus ligand. The organophosphorus ligand is a compound with monophosphanorbornadiene structure. The invention concerns in particular hydrocyanation of butadiene into adiponitrile.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé d'hydrocyanation de composés organiques à insaturation éthylénique en composés comprenant au moins une fonction nitrile. Elle concerne plus particulièrement un procédé d'hydrocyanation de composés organiques comprenant au moins une liaison éthylénique par réaction avec le cyanure d'hydrogène, en présence d'un système catalytique comprenant un métal de transition et un ligand organophosphoré. Le ligand organophosphoré est un composé à structure monophosphanorbornadiène. Elle concerne notamment l'hydrocyanation du butadiène en adiponitrile.

WO 02/30854 A2

PROCEDE D'HYDROCYANATION DE COMPOSES ORGANIQUES A INSATURATION ETHYLENIQUE

La présente invention concerne un procédé d'hydrocyanation de composés
5 organiques à insaturation éthylénique en composés comprenant au moins une fonction nitrile.

Elle se rapporte plus particulièrement à l'hydrocyanation de dioléfines telles que le butadiène ou d'oléfines substituées telles que des alcènes nitriles comme les pentènes nitriles.

10 Le brevet français n° 1 599 761 décrit un procédé de préparation de nitriles par addition d'acide cyanhydrique sur des composés organiques ayant au moins une double liaison éthylénique, en présence d'un catalyseur au nickel et d'un phosphite de triaryle. Cette réaction peut être conduite en présence ou non d'un solvant.

Lorsqu'un solvant est utilisé dans ce procédé de l'art antérieur, il s'agit de
15 préférence d'un hydrocarbure, tel que le benzène ou les xylènes ou d'un nitrile tel que l'acétonitrile.

Le catalyseur mis en oeuvre est un complexe organique de nickel, contenant des ligands tels que les phosphines, les arsines, les stibines, les phosphites, les arsénites ou les antimonites.

20 La présence d'un promoteur pour activer le catalyseur, tel qu'un composé du bore ou un sel métallique, généralement un acide de Lewis, est également préconisée dans ledit brevet.

Le brevet FR-A-2 338 253 a proposé de réaliser l'hydrocyanation des composés ayant au moins une insaturation éthylénique, en présence d'une solution aqueuse d'un
25 composé d'un métal de transition, notamment le nickel, le palladium ou le fer, et d'une phosphine sulfonée.

Les phosphines sulfonées décrites dans ce brevet sont des triarylphosphines sulfonées et plus particulièrement des triphénylphosphines sulfonées.

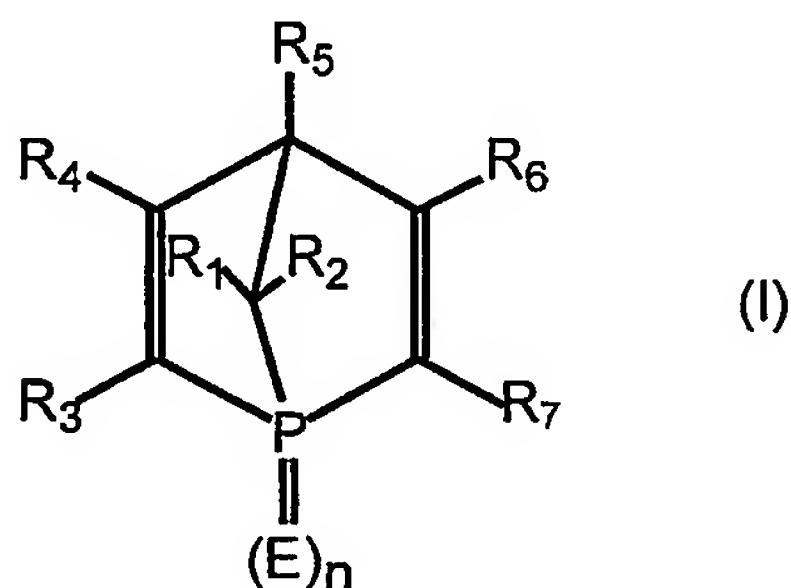
Ce procédé permet une hydrocyanation correcte, notamment du butadiène et des
30 pentène-nitriles, une séparation aisée de la solution catalytique par simple décantation et par conséquent évite au maximum le rejet d'effluents ou de déchets contenant les métaux servant de catalyseur.

Toutefois, des recherches sont conduites pour trouver de nouveaux systèmes catalytiques plus performants tant en activité catalytique qu'en stabilité.

35 Un des buts de la présente invention est de proposer une nouvelle famille de ligands qui permet d'obtenir avec les métaux de transition des systèmes catalytiques présentant une activité améliorée par rapport aux systèmes connus.

A cet effet, l'invention propose un procédé d'hydrocyanation de composés organiques comprenant au moins une liaison éthylénique par réaction avec le cyanure d'hydrogène, en présence d'un système catalytique comprenant un métal de transition et un ligand organophosphoré, caractérisé en ce que le ligand est une phosphine répondant

5 à la formule générale (I) suivante :



dans laquelle :

- 10 E représente O ou S ;
n représente 0 ou 1 ;

R₁, R₄, R₅ et R₆, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène; un radical hydrocarboné aliphatique, éventuellement substitué, de 1 à 40 atomes de carbone, saturé ou insaturé, dont la chaîne hydrocarbonée est

15 éventuellement interrompue par un hétéroatome; un radical carbocyclique ou hétérocyclique, saturé, insaturé ou aromatique, monocyclique ou polycyclique, éventuellement substitué; ou un radical hydrocarboné aliphatique saturé ou insaturé dont la chaîne hydrocarbonée est éventuellement interrompue par un hétéroatome et porteur d'un radical carbocyclique ou hétérocyclique tel que défini

20 ci-dessus, ledit radical étant éventuellement substitué ;

ou bien R₄ et R₅ forment ensemble avec les atomes de carbone qui les portent un monocycle carbocyclique saturé ou insaturé éventuellement substitué ayant de préférence de 5 à 7 atomes de carbone ;

R₂ représente un atome d'hydrogène ou le radical X ;

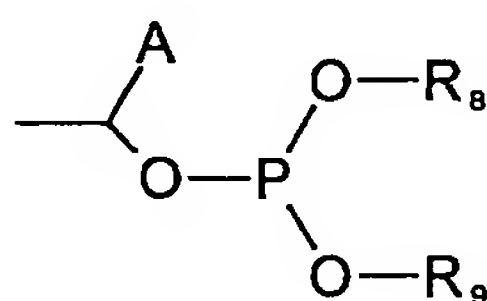
- 25 R₃ représente le radical X ou le radical Y ;

étant entendu qu'un et un seul des substituants R₂ et R₃ représente le radical X ;

X étant choisi parmi un radical carbocyclique ou hétérocyclique aromatique monocyclique ou bicyclique ayant de 2 à 20 atomes de carbone ; un radical 1-alcényle présentant éventuellement une ou plusieurs insaturations supplémentaires dans la chaîne hydrocarbonée et ayant de 2 à 12 atomes de carbone ; un radical 1-alcynyle présentant éventuellement une ou plusieurs insaturations supplémentaires dans la chaîne hydrocarbonée et ayant de 2 à 12 atomes de carbone ; un radical -CN ; [(C₁-C₁₂)alkyl]carbonyle ; [(C₃-C₁₈)aryl]carbonyle ; [(C₁-C₁₂)alcoxy]carbonyle ; [(C₆-C₁₈)aryloxy]carbonyle ; carbamoyle ; [(C₁-C₁₂)alkyl]carbamoyle ; ou [di(C₁-C₁₂)alkyl]carbamoyle; et

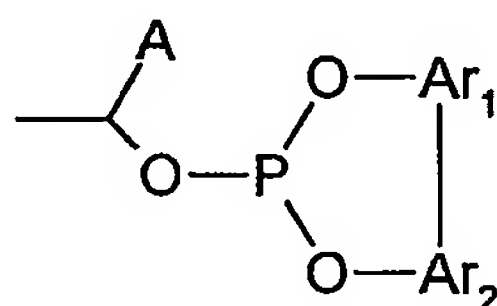
Y prenant l'une quelconque des significations de R₁;

R₇ a la signification de R₁, R₄, R₅ et R₆ ou représente un radical hydrocarboné comprenant une fonction carbonyle ou un radical de formules suivantes :



15

ou

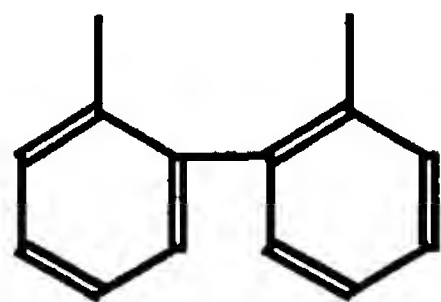


dans lesquelles,

A représente un atome d'hydrogène ; (C₁-C₁₀)alkyle ; ou (C₆-C₁₀)aryle ou (C₆-C₁₀)aryl-(C₁-C₁₀)alkyle dans lesquels la partie aryle est éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux choisis parmi (C₁-C₆)alkyle, (C₁-C₆)alcoxy, trifluorométhyle, halogène, di(C₁-C₆)alkylamino, (C₁-C₆)alcoxycarbonyle, carbamoyle, (C₁-C₆)alkylaminocarbonyle et di(C₁-C₆)alkylaminocarbonyle ;

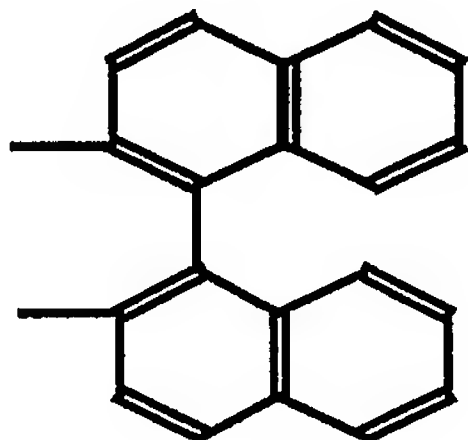
-Ar₁; Ar₂ représentent :

- soit le radical divalent de formule :



dans lequel chacun des noyaux phényle est éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes Z tels que définis ci-dessous :

- 5 • soit le radical divalent de formule :



dans lequel chacun des noyaux phényle est éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes Z tels que définis ci-dessous

- Z représente (C₁-C₆)alkyle, (C₁-C₆)alcoxy, trifluorométhyle, halogène, (C₁-C₆)alcoxycarbonyle, di (C₁-C₆)alkylamino, (C₁-C₆)alkylaminocarbonyle ou di(C₁-C₆)alkylaminocarbonyle.

R₈ et R₉ identiques ou différents représentent un radical aryle substitué ou non.

- Cette famille de composés phosphines est décrite dans les demandes de brevet français n°2 785 610 et 2 785 611. Des exemples de procédé de fabrication de ces composés sont également décrits dans les documents précités.

Parmi les composés décrits, les composés répondant à la formule (I) dans laquelle :

- R₁, R₂, R₄, R₅ et R₆ représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou bien un radical T choisi parmi :

- un radical hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, dont la chaîne hydrocarbonée est éventuellement interrompue par un hétéroatome choisis parmi O, N et S;
- un radical carbocyclique monocyclique saturé ou comprenant 1 ou 2 insaturations dans le cycle, ayant de 3 à 8 atomes de carbone;

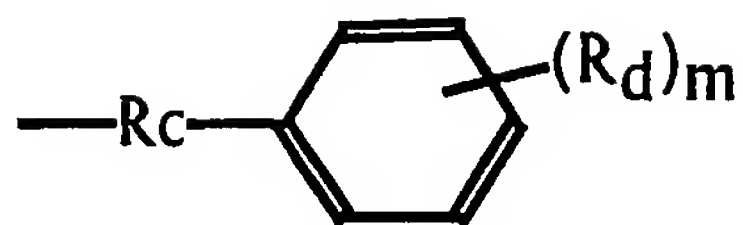
- un radical carbocyclique bicyclique saturé ou insaturé constitué de 2 monocycles condensés l'un à l'autre, chaque monocycle comprenant éventuellement 1 à 2 insaturations et présentant de 3 à 8 atomes de carbone;
- 5 · un radical carbocyclique aromatique mono- ou bicyclique en C₆-C₁₀;
- un radical hétérocyclique monocyclique saturé, insaturé ou aromatique de 5 à 6 chaînons comprenant 1 à 3 hétéroatomes choisis indépendamment parmi N, O et S;
- 10 · un radical hétérocyclique bicyclique saturé, insaturé ou aromatique constitué de deux monocycles de 5 à 6 chaînons condensés l'un à l'autre, chaque monocycle comprenant 1 à 3 hétéroatomes choisis indépendamment parmi O, N et S; et
- un radical hydrocarboné aliphatique saturé ou insaturé, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, dont la chaîne hydrocarbonée porte un radical monocyclique carbocyclique ou hétérocyclique tel que défini
- 15 ci-dessus,

ledit radical T étant éventuellement substitué.

De préférence, X est choisi parmi un groupe alcényle en (C₂-C₆), un groupe alcynyle en (C₂-C₆), phényle, naphtyle, thiényle, furyle, pyrrolyle, imidazolyle, pyrazolyle, thiazolyle, oxazolyle, pyridyle, pyrazinyle, pyridazinyle, isothiazolyle, isoxazolyle, benzofuryle, benzothiényne, indolyle, isoindolyle, indolizinyne, indazolyle, purinyle, quinolyle, isoquinolyle, benzoxazolyle, benzothiazolyle et ptéridinyle.

Parmi ceux-ci, les composés comprenant un radical T éventuellement substitué par (C₁-C₆)alkyle; (C₂-C₆)alcényle; (C₁-C₆)alcoxy; (C₂-C₆)acyle ; un radical choisi parmi : -R_a-COOR_b, -R_a-NO₂, -R_a-CN, di-(C₁-C₆)alkylamino, di(C₁-C₆)alkylamino-(C₁-C₆)alkyle, -R_a-CO-N(R_b)₂, -R_a-hal, -R_aCF₃ et -O-CF₃ (dans lesquels R_a représente une liaison ou (C₁-C₆)alkylène, R_b identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou (C₁-C₆)alkyle; et hal représente halogène);

ou bien encore le radical :



où R_d est choisi parmi (C_1-C_6) alkyle; (C_2-C_6) alcényle; (C_1-C_6) alcoxy; (C_2-C_6) acyle; $-R_a-COOR_b$; $-R_a-NO_2$; $-R_a-CN$; di- (C_1-C_6) alkylamino, di- (C_1-C_6) alkylamino- (C_1-C_6) alkyle; $-R_a-CO-N(R_b)_2$; $-R_a-hal$; $-R_a-CF_3$ et $-O-CF_3$ (dans lesquels R_a ,

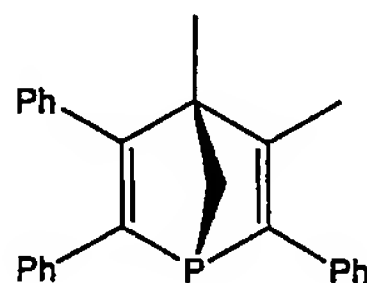
5 R_b et hal sont tels que définis ci-dessus);

m représente un entier compris entre 0 et 5;

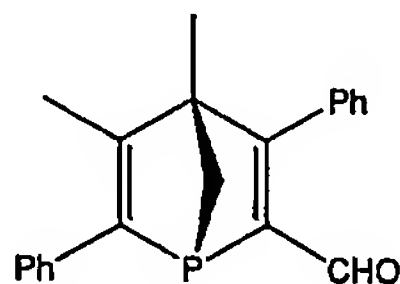
R_c représente une liaison; (C_1-C_6) alkylène; $-O-$; $-CO-$; $-COO-$; $-NR_b-$; $-CO-NR_b-$; $-S-$; $-SO_2-$; $-NR_b-CO-$; R_b étant tel que défini ci-dessus, sont particulièrement préférés.

10 Comme composés préférés de l'invention, on peut citer les composés de formules (II) ou (III) suivantes :

Formule (II) :



15 Formule (III) :



Comme métal de transition, les composés des métaux de transition, plus particulièrement les composés du nickel, du palladium et du fer sont utilisés.

20 Parmi les composés précités, les composés les plus préférés sont ceux du nickel, On peut citer à titre d'exemples non limitatifs :

- les composés dans lequel le nickel est au degré d'oxydation zéro comme le tétracyanonickelate de potassium $K_4 [Ni(CN)_4]$, le bis (acrylonitrile) nickel zéro, le bis (cyclooctadiène-1,5) nickel et les dérivés contenant des ligands du groupe Va comme le

25 tétrakis (triphényl phosphine) nickel zéro.

- les composés du nickel comme les carboxylates (notamment l'acétate), carbonate, bicarbonate, borate, bromure, chlorure, citrate, thiocyanate, cyanure, formiate,

hydroxyde, hydrophosphite, phosphite, phosphate et dérivés, iodure, nitrate, sulfate, sulfite, aryl- et alkyl-sulfonates.

Quand le composé du nickel utilisé correspond à un état d'oxydation du nickel supérieur à 0, on ajoute au milieu réactionnel un réducteur du nickel réagissant
5 préférentiellement avec celui-ci dans les conditions de la réaction. Ce réducteur peut être organique ou minéral. On peut citer comme exemples non limitatifs le BH_4Na , la poudre de Zn, le magnésium, le BH_4K et les borohydrures

Quand le composé du nickel utilisé correspond à l'état d'oxydation 0 du nickel, on peut également ajouter un réducteur du type de ceux précités, mais cet ajout n'est pas
10 impératif.

Quand on utilise un composé du fer, les mêmes réducteurs conviennent.

Dans le cas du palladium, les réducteurs peuvent être, en outre, des éléments du milieu réactionnel (phosphine, solvant, oléfine).

Les composés organiques comportant au moins une double liaison éthylénique
15 plus particulièrement mis en oeuvre dans le présent procédé sont les dioléfines comme le butadiène, l'isoprène, l'hexadiène-1,5, le cyclooctadiène-1,5, les nitriles aliphatiques à insaturation éthylénique, particulièrement les pentène-nitriles linéaires comme le pentène-3 nitrile, le pentène-4 nitrile, les monooléfines comme le styrène, le méthylstyrène, le vinyl-naphtalène, le cyclohexène, le méthyl-cyclohexène ainsi que les
20 mélanges de plusieurs de ces composés.

Les pentène-nitriles notamment peuvent contenir des quantités, généralement minoritaires, d'autres composés, comme le méthyl-2 butène-3 nitrile, le méthyl-2 butène-2 nitrile, le pentène-2 nitrile, le valéronitrile, l'adiponitrile, le méthyl-2 glutaronitrile, l'éthyl-2 succinonitrile ou le butadiène, provenant par exemple de la réaction antérieure
25 d'hydrocyanation du butadiène en nitriles insaturés.

En effet, lors de l'hydrocyanation du butadiène, il se forme avec les pentène-nitriles linéaires des quantités non négligeables de méthyl-2 butène-3 nitrile et de méthyl-2 butène-2 nitrile.

Le système catalytique utilisé pour l'hydrocyanation selon le procédé de l'invention
30 peut être préparé avant son introduction dans la zone de réaction, par exemple par addition à la phosphine de formule (I) seule ou dissoute dans un solvant, de la quantité appropriée de composé du métal de transition choisi et éventuellement du réducteur. Il est également possible de préparer le système catalytique "in situ" par simple addition de la phosphine et du composé du métal de transition dans le milieu réactionnel
35 d'hydrocyanation, avant ou après l'addition du composé à hydrocyaner.

La quantité de composé du nickel ou d'un autre métal de transition utilisée est choisie pour obtenir une concentration en mole de métal de transition par mole de composés organiques à hydrocyaner ou isomériser comprise entre 10^{-4} et 1, et de préférence entre 0,005 et 0,5 mole de nickel ou de l'autre métal de transition mis en oeuvre.

La quantité de phosphine de formule (I) utilisée est choisie de telle sorte que le nombre de moles de ce composé rapporté à 1 mole de métal de transition soit de 0,5 à 500 et de préférence de 2 à 100.

Bien que la réaction soit conduite généralement sans solvant, il peut être avantageux de rajouter un solvant organique inerte.

A titre d'exemples de tels solvants, on peut citer les hydrocarbures aromatiques, aliphatiques ou cycloaliphatiques.

La réaction d'hydrocyanation est généralement réalisée à une température de 10°C à 200°C et de préférence de 30°C à 120°C .

Le procédé de l'invention peut être mis en oeuvre de manière continue ou discontinue.

Le cyanure d'hydrogène mis en oeuvre peut être préparé à partir des cyanures métalliques, notamment le cyanure de sodium, ou des cyanhydrines, comme la cyanhydrine de l'acétone.

Le cyanure d'hydrogène est introduit dans le réacteur sous forme gazeuse ou sous forme liquide. Il peut également être préalablement dissous dans un solvant organique.

Dans le cadre d'une mise en oeuvre discontinue, on peut en pratique charger dans un réacteur, préalablement purgé à l'aide d'un gaz inerte (tel qu'azote, argon), soit une solution contenant la totalité ou une partie des divers constituants tels que la phosphine, le composé de métal de transition, les éventuels réducteur et solvant, soit séparément lesdits constituants. Généralement le réacteur est alors porté à la température choisie, puis le composé à hydrocyaner est introduit. Le cyanure d'hydrogène est alors lui-même introduit, de préférence de manière continue et régulière.

Quand la réaction (dont on peut suivre l'évolution par dosage de prélèvements) est terminée, le mélange réactionnel est soutiré après refroidissement et les produits de la réaction sont isolés, par exemple, par distillation.

Un perfectionnement au procédé d'hydrocyanation de composés à insaturation éthylénique selon la présente invention concerne notamment l'hydrocyanation desdits composés nitriles à insaturation éthylénique, par réaction avec le cyanure d'hydrogène et

consiste à utiliser un système catalytique conforme à la présente invention avec un cocatalyseur consistant en au moins un acide de Lewis.

Les composés à insaturation éthylénique qui peuvent être mis en oeuvre dans ce perfectionnement sont de manière générale ceux qui ont été cités pour le procédé de base. Cependant il est plus particulièrement avantageux de l'appliquer à la réaction d'hydrocyanation en dinitriles des nitriles aliphatiques à insaturation éthylénique, notamment aux pentène-nitriles linéaires comme le pentène-3 nitrile, le pentène-4 nitrile et leurs mélanges.

Ces pentène-nitriles peuvent contenir des quantités, généralement minoritaires, d'autres composés, comme le méthyl-2 butène-3 nitrile, le méthyl-2 butène-2 nitrile, le pentène-2 nitrile, le valéronitrile, l'adiponitrile, le méthyl-2 glutaronitrile, l'éthyl-2 succinonitrile ou le butadiène, provenant de la réaction antérieure d'hydrocyanation du butadiène et/ou de l'isomérisation du méthyl-2 butène-3 nitrile en pentène-nitriles.

L'acide de Lewis utilisé comme cocatalyseur permet notamment, dans le cas de l'hydrocyanation des nitriles aliphatiques à insaturation éthylénique, d'améliorer la linéarité des dinitriles obtenus, c'est-à-dire le pourcentage de dinitrile linéaire par rapport à la totalité des dinitriles formés, et/ou d'augmenter l'activité et la durée de vie du catalyseur.

Par acide de Lewis, on entend dans le présent texte, selon la définition usuelle, des composés accepteurs de doublets électroniques.

On peut mettre en oeuvre notamment les acides de Lewis cités dans l'ouvrage édité par G.A. OLAH "Friedel-Crafts and related Reactions", tome I, pages 191 à 197 (1963).

Les acides de Lewis qui peuvent être mis en oeuvre comme cocatalyseurs dans le présent procédé sont choisis parmi les composés des éléments des groupes Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb et VIII de la Classification périodique des éléments. Ces composés sont le plus souvent des sels, notamment des halogénures, comme chlorures ou bromures, sulfates, sulfonates, halogenosulfonates, perhalogénoalkyl sulfonates, notamment fluoroalkylsulfonates ou perfluoroalkylsulfonates, carboxylates et phosphates.

A titre d'exemples non limitatifs de tels acides de Lewis, on peut citer le chlorure de zinc, le bromure de zinc, l'iodure de zinc, le chlorure de manganèse, le bromure de manganèse, le chlorure de cadmium, le bromure de cadmium, le chlorure stanneux, le bromure stanneux, le sulfate stanneux, le tartrate stanneux, le trifluorométhylsulfonate d'indium, les chlorures ou bromures des éléments des terres rares comme le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium,

le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutétium, le chlorure de cobalt, le chlorure ferreux, le chlorure d'yttrium.

On peut bien entendu mettre en oeuvre des mélanges de plusieurs acides de Lewis.

5 Parmi les acides de Lewis, on préfère tout particulièrement le chlorure de zinc, le bromure de zinc, le chlorure stanneux, le bromure stanneux et les mélanges chlorure de zinc/chlorure stanneux.

10 Le cocatalyseur acide de Lewis mis en oeuvre représente généralement de 0,01 à 50 moles par mole de composé de métal de transition, plus particulièrement de composé du nickel, et de préférence de 1 à 10 mole par mole.

15 Comme pour la mise en oeuvre du procédé de base de l'invention, la solution catalytique utilisée pour l'hydrocyanation en présence d'acide de Lewis peut être préparée avant son introduction dans la zone de réaction, par exemple par addition au milieu réactionnel de la phosphine de formule (I), de la quantité appropriée de composé du métal de transition choisi, de l'acide de Lewis et éventuellement du réducteur. Il est également possible de préparer la solution catalytique "in situ" par simple mélange de ces divers constituants.

20 Il est également possible dans les conditions du procédé d'hydrocyanation de la présente invention, et notamment en opérant en présence du catalyseur décrit précédemment comportant au moins une phosphine de formule (I) et au moins un composé d'un métal de transition, de réaliser, en absence de cyanure d'hydrogène, l'isomérisation du méthyl-2-butène-3-nitrile en pentène-nitriles, et plus généralement des nitriles insaturés ramifiés en nitriles insaturés linéaires.

25 Le méthyl-2-butène-3-nitrile soumis à l'isomérisation selon l'invention peut être mis en oeuvre seul ou en mélange avec d'autres composés.

Ainsi on peut engager du méthyl-2-butène-3-nitrile en mélange avec du méthyl-2 butène-2 nitrile, du pentène-4 nitrile, du pentène-3 nitrile, du pentène-2 nitrile, du butadiène, de l'adiponitrile, du méthyl-2 glutaronitrile, de l'éthyl-2 succinonitrile ou du valéronitrile.

30 il est particulièrement intéressant de traiter le mélange réactionnel provenant de l'hydrocyanation du butadiène par HCN en présence d'au moins une phosphine de formule (I) et d'au moins un composé d'un métal de transition, plus préférentiellement d'un composé du nickel au degré d'oxydation 0, tel que défini précédemment.

35 Dans le cadre de cette variante préférée, le système catalytique étant déjà présent pour la réaction d'hydrocyanation du butadiène, il suffit d'arrêter toute introduction de cyanure d'hydrogène, pour laisser se produire la réaction d'isomérisation.

On peut, le cas échéant, dans cette variante faire un léger balayage du réacteur à l'aide d'un gaz inerte comme l'azote ou l'argon par exemple, afin de chasser l'acide cyanhydrique qui pourrait être encore présent.

La réaction d'isomérisation est généralement réalisée à une température de 10°C
5 à 200°C et de préférence de 60°C à 120°C.

Dans le cas préféré d'une isomérisation suivant immédiatement la réaction d'hydrocyanation du butadiène, il sera avantageux d'opérer à la température à laquelle l'hydrocyanation a été conduite.

Comme pour le procédé d'hydrocyanation de composés à insaturation
10 éthylénique, le système catalytique utilisé pour l'isomérisation peut être préparé avant son introduction dans la zone de réaction, par exemple par addition dans le milieu réactionnel de la phosphine de formule (I), de la quantité appropriée de composé du métal de transition choisi et éventuellement du réducteur. Il est également possible de préparer le système catalytique "in situ" par simple mélange de ces divers constituants.
15 La quantité de composé du métal de transition et plus particulièrement du nickel utilisée, ainsi que la quantité de phosphine de formule (I) sont les mêmes que pour la réaction d'hydrocyanation.

Bien que la réaction d'isomérisation soit conduite généralement sans solvant, il peut être avantageux de rajouter un solvant organique inerte qui pourra être celui de
20 l'extraction ultérieure. C'est notamment le cas lorsqu'un tel solvant a été mis en oeuvre dans la réaction d'hydrocyanation du butadiène ayant servi à préparer le milieu soumis à la réaction d'isomérisation. De tels solvants peuvent être choisis parmi ceux qui ont été cités précédemment pour l'hydrocyanation.

Toutefois, la préparation de composés dinitriles par hydrocyanation d'une
25 oléfine comme le butadiène peut être réalisée en utilisant un système catalytique conforme à l'invention pour les étapes de formation des nitriles insaturés et l'étape d'isomérisation ci-dessus, la réaction d'hydrocyanation des nitriles insaturés en dinitriles pouvant être mis en oeuvre avec un système catalytique conforme à l'invention ou tout autre système catalytique déjà connu pour cette réaction.

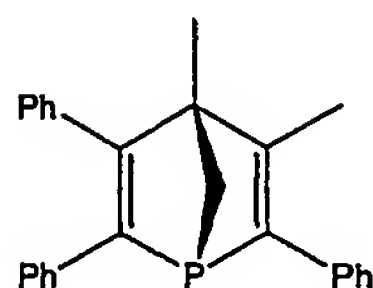
30 De même, la réaction d'hydrocyanation de l'oléfine en nitriles insaturés et l'isomérisation de ceux-ci peuvent être réalisées avec un système catalytique différent de celui de l'invention, l'étape d'hydrocyanation des nitriles insaturés en dinitriles étant mis en oeuvre avec un système catalytique conforme à l'invention.

l'invention sera plus clairement illustrée au vu des exemples donnés ci-
35 dessous à titre indicatif et illustratif.

Dans ces exemples, la signification des abréviations utilisées est donnée ci dessous :

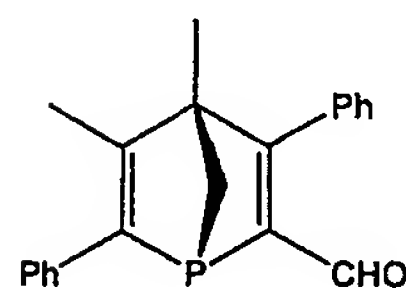
5

PNP :



10

PNA :



cod : 1,5-cyclooctadiène.

2M3BN : 2-méthyl-3-butène-nitrile.

15

2M2BN : 2-méthyl-2-butène-nitrile.

3PN : 3-pentènenitrile.

4PN : 4-pentènenitrile.

ADN : adiponitrile.

MGN : méthylglutaronitrile.

20

ESN : ethylsuccinonitrile.

DN : dinitriles = ADN + MGN + ESN.

CA : cyanhydrine de l'acétone.

EtPh : Ethylbenzène.

EG : Ethylèneglycol.

25

TT (V) : taux de transformation du composé V à hydrocyaner ou isomériser égal au rapport de la différence entre le nombre de moles engagées du composé V et le nombre de moles présentes en fin de réaction sur le nombre de moles engagées.

RR (U) : rendement réel du composé formé U = nb de moles formées de U / nb de mole maximale de U calculé par rapport au nombre de moles engagées du composé V.

30

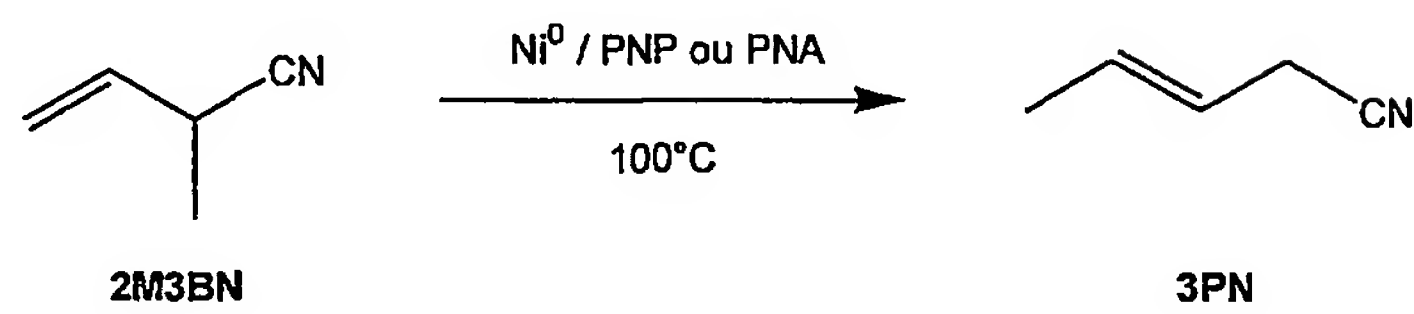
RT (U) : sélectivité du composé U = RR (U) / TT (V).

L : Linéarité = RT(ADN) / [RT(ADN) + RT (MGN) + RT (ESN)].

CPG : chromatographie phase gazeuse.
mol : mole.
mmol : millimole.

5

Exemples 1 et 2 : Isomérisation du 2M3BN en 3PN



10

Mode opératoire :

Dans un réacteur muni d'une agitation et mis sous atmosphère d'argon sont chargés 20 mg (0,073 mmol ; M = 275 g/mol ; 1,0 eq) de Ni(cod)₂ et 5,0 eq de ligand PNP ou PNA. Environ 1 ml (810 mg ; d = 0,81 ; M = 81,12 g/mol) de 2M3BN dégazé est ajouté. Le mélange est agité et maintenu à une température de 100°C en système fermé pendant 1 heure. Le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante (environ 20°C). Les concentrations des différents constituants du milieu réactionnel sont déterminées par analyse par CPG (Chromatographie en phase vapeur).

15

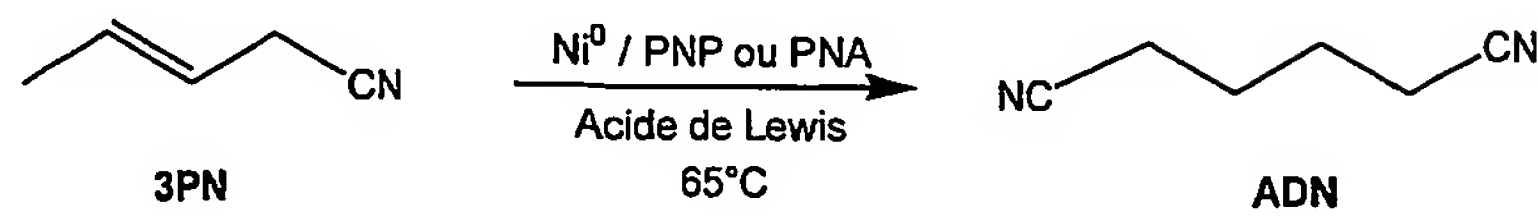
20

Les résultats obtenus et calculés à partir de ces analyses sont rassemblés dans la tableau I ci-dessous :

EX:	Ligand	Bilan molaire	TT (2M3BN)	RT(3+4PN)	RT (2M2BN)
1	PNP	97%	87%	89%	6%
2	PNA	97%	48%	84%	8%

Tableau I

Exemples 3 à 5 : Hydrocyanation du 3PN en ADN



5

Mode opératoire :

Dans un tube de Schlenk maintenu sous argon sont introduits successivement et à température ambiante : le ligand L (5eq), le 3PN (30 eq), le Ni(cod)₂ (1eq), le ZnCl₂ (1 eq), le ou les cosolvants dégazés et la cyanhydrine de l'acétone (30 eq). Le mélange est porté sous agitation (600 tr/min) à 65°C pendant 2 heures puis ramené à température ambiante. 3 ml d'acétone sont introduits pour neutraliser l'HCN restant. Les concentrations des différents composants sont déterminées par analyse CPG pour calculer les différents taux de transformation et de sélectivité.

15

Les résultats obtenus et calculés à partir de ces analyses sont rassemblés dans la tableau II ci-dessous :

Ex :	Charges (mmoles)						Résultats		
	Ligand L	3PN	Ni(cod) ₂	ZnCl ₂	CA	solvants (% vol)	TT (3PN)	RT (DN)	L (ADN)
3	PNP (2,5)	15	0,44	0,5	15	EtPh(10)	13%	53%	75%
4	PNA (2,5)	15,6	0,43	0,5	15,3	-	63%	82%	70%
5	PNA (0,4)	2,1	0,08	0,08	2,4	EG (26) EtPh (11)	73,2%	65,4%	74,4%

Tableau II

Exemple 6 : Hydrocyanation du 3PN en ADN

Mode opératoire :

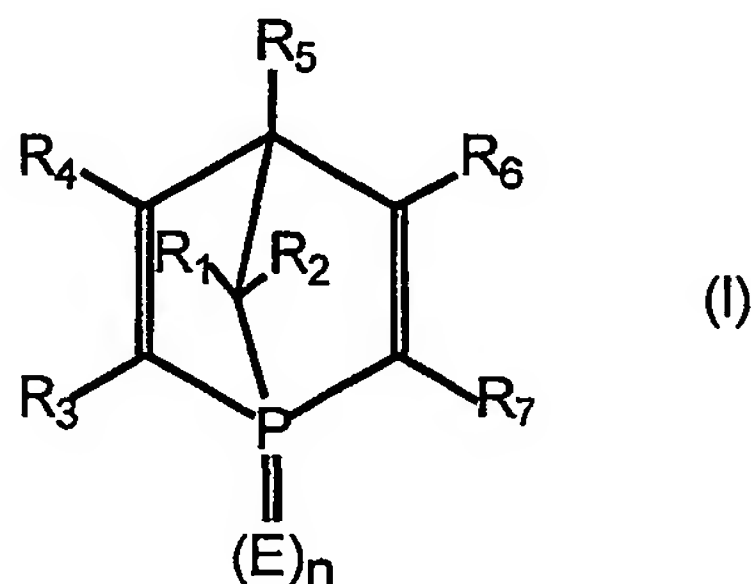
- 5
- Sous argon, dans un tube Shott de 20 ml muni d'un septum sont chargés 0,506 g (6,25 mmol ; M = 81 g/mol) de 3PN, 340 mg (0,93 mmol ; M = 366 g/mol) de PNP, 1,96 g de toluène dégazé, 56,5 mg (0,21 mmol ; M = 275 g/mol) de Ni(cod)₂ et 50,1 mg (0,21 mmol ; M = 242 g/mol) de BPh₃. Le mélange est porté sous agitation à 65°C et 531 mg
- 10
- (6,24 mmol ; M = 85 g/mol) de cyanhydrine de l'acétone sont injectés via le septum et à l'aide d'une pousse-seringue à un débit de 0,19 ml/h. Après 3h de réaction, le mélange est ramené à température ambiante et neutralisé pour éliminer l'HCN restant. . Les concentrations des différents composants sont déterminées par analyse CPG pour calculer les différents taux de transformation et de sélectivité.
- 15
- Les résultats obtenus et calculés à partir de ces analyses sont rassemblés dans la tableau III ci-dessous :

EX :	TT (3PN)	RT (mononitriles)	RT (dinitriles)	Linéarité (ADN)
6	35%	91,8%	12,4%	69%

Tableau III

Revendications

1. Procédé d'hydrocyanation de composés organiques comprenant au moins une
 liason éthylénique par réaction avec le cyanure d'hydrogène, en présence d'un
 5 système catalytique comprenant un métal de transition et un ligand
 organophosphoré, caractérisé en ce que le ligand est une phosphine répondant à
 la formule générale (I) suivante :



10

dans laquelle :

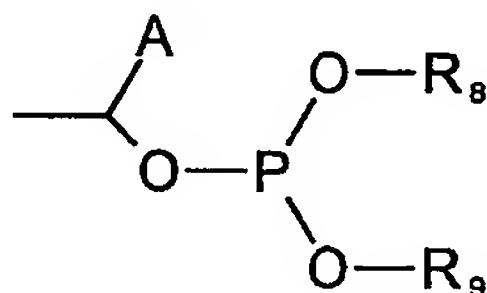
- E représente O ou S ;
 n représente 0 ou 1 ;
 R₁, R₄, R₅ et R₆, identiques ou différents, représentent un atome
 15 d'hydrogène; un radical hydrocarboné aliphatique, éventuellement
 substitué, de 1 à 40 atomes de carbone, saturé ou insaturé, dont la chaîne
 hydrocarbonée est éventuellement interrompue par un hétéroatome; un
 radical carbocyclique ou hétérocyclique, saturé, insaturé ou aromatique,
 monocyclique ou polycyclique, éventuellement substitué; ou un radical
 20 hydrocarboné aliphatique saturé ou insaturé dont la chaîne hydrocarbonée
 est éventuellement interrompue par un hétéroatome et porteur d'un radical
 carbocyclique ou hétérocyclique tel que défini ci-dessus, ledit radical étant
 éventuellement substitué ;
 ou bien R₄ et R₅ forment ensemble avec les atomes de carbone qui les
 25 portent un monocycle carbocyclique saturé ou insaturé éventuellement
 substitué ayant de préférence de 5 à 7 atomes de carbone ;
 R₂ représente un atome d'hydrogène ou le radical X ;
 R₃ représente le radical X ou le radical Y ;

étant entendu qu'un et un seul des substituants R_2 et R_3 représente le radical X ;

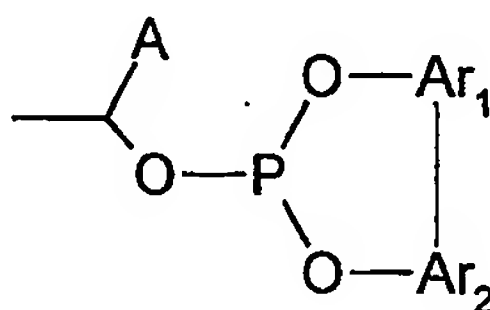
X étant choisi parmi un radical carbocyclique ou hétérocyclique aromatique monocyclique ou bicyclique ayant de 2 à 20 atomes de carbone ; un radical 1-alcényle présentant éventuellement une ou plusieurs insaturations supplémentaires dans la chaîne hydrocarbonée et ayant de 2 à 12 atomes de carbone ; un radical 1-alcynyle présentant éventuellement une ou plusieurs insaturations supplémentaires dans la chaîne hydrocarbonée et ayant de 2 à 12 atomes de carbone ; un radical -CN ; [(C₁-C₁₂)alkyl]carbonyle ; [(C₃-C₁₈)aryl]carbonyle ; [(C₁-C₁₂)alcoxy]carbonyle ; [(C₆-C₁₈)aryloxy]carbonyle ; carbamoyle ; [(C₁-C₁₂)alkyl]carbamoyle ; ou [di(C₁-C₁₂)alkyl]carbamoyle ; et

Y prenant l'une quelconque des significations de R_1 à l'exception d'un atome d'hydrogène ;

- 15 R_7 a la signification de R_1 , R_4 , R_5 et R_6 ou représente un radical hydrocarboné comprenant une fonction carbonyle ou un radical de formules suivantes :



ou



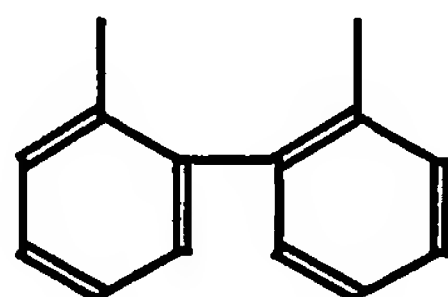
dans lesquelles,

A représente un atome d'hydrogène ; (C₁-C₁₀)alkyle ; ou (C₆-C₁₀)aryle ou (C₆-C₁₀)aryl-(C₁-C₁₀)alkyle dans lesquels la partie aryle est éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux choisis parmi (C₁-C₆)alkyle, (C₁-C₆)alcoxy, trifluorométhyle, halogène, di(C₁-C₆)alkylamino, (C₁-

C₆)alcoxycarbonyle, carbamoyle, (C₁-C₆)alkylaminocarbonyle et di(C₁-C₆)alkylaminocarbonyle ;

-Ar₁ ; Ar₂- représentent :

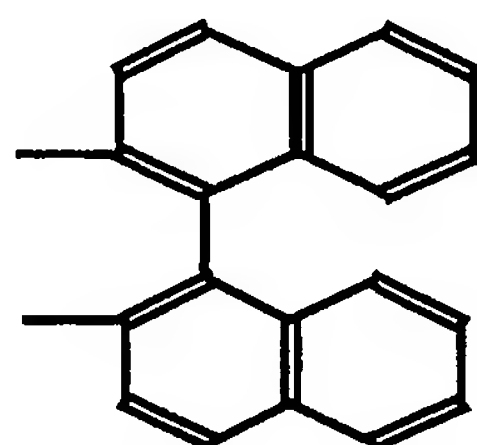
- soit le radical divalent de formule :



5

dans lequel chacun des noyaux phényle est éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes Z tels que définis ci-dessous ;

- soit le radical divalent de formule :



- 10 dans lequel chacun des noyaux phényle est éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes Z tels que définis ci-dessous

Z représente (C₁-C₆)alkyle, (C₁-C₆)alcoxy, trifluorométhyle, halogène, (C₁-C₆)alcoxycarbonyle, di (C₁-C₆)alkylamino, (C₁-C₆)alkylaminocarbonyle ou di(C₁-C₆)alkylaminocarbonyle.

- 15 R₈ et R₉ identiques ou différents représentent un radical aryle substitué ou non.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les composés phosphines sont ceux répondant à la formule (I) dans laquelle :

R₁, R₂, R₄, R₅ et R₆ représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou bien un radical T choisi parmi :

20

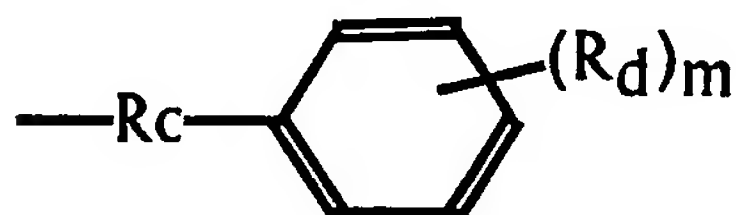
un radical hydrocarboné aliphatique, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, dont la chaîne hydrocarbonée est éventuellement interrompue par un hétéroatome choisis parmi O, N et S;

un radical carbocyclique monocyclique saturé ou comprenant 1 ou 2 insaturations dans le cycle, ayant de 3 à 8 atomes de carbone;

25

- un radical carbocyclique bicyclique saturé ou insaturé constitué de 2 monocycles condensés l'un à l'autre, chaque monocycle comprenant éventuellement 1 à 2 insaturations et présentant de 3 à 8 atomes de carbone;
 - 5 · un radical carbocyclique aromatique mono- ou bicyclique en C_6-C_{10} ;
 - un radical hétérocyclique monocyclique saturé, insaturé ou aromatique de 5 à 6 chaînons comprenant 1 à 3 hétéroatomes choisis indépendamment parmi N, O et S;
 - 10 · un radical hétérocyclique bicyclique saturé, insaturé ou aromatique constitué de deux monocycles de 5 à 6 chaînons condensés l'un à l'autre, chaque monocycle comprenant 1 à 3 hétéroatomes choisis indépendamment parmi O, N et S; et
 - un radical hydrocarboné aliphatique saturé ou insaturé, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, dont la chaîne hydrocarbonée porte un radical
 - 15 monocyclique carbocyclique ou hétérocyclique tel que défini ci-dessus, ledit radical T étant éventuellement substitué
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que X est choisi parmi un groupe alcényle en (C_2-C_6), un groupe alcynyle en (C_2-C_6),
- 20 phényle, naphtyle, thiényle, furyle, pyrrolyle, imidazolyle, pyrazolyle, thiazolyle, oxazolyle, pyridyle, pyrazinyle, pyridazinyle, isothiazolyle, isoxazolyle, benzofuryle, benzothiényne, indolyle, isoindolyle, indolizinyne, indazolyle, purinyle, quinolyle, isoquinolyle, benzoxazolyle, benzothiazolyle et ptéridinyle
- 25
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le radical T est substitué par un groupement choisi dans le groupe suivant comprenant:

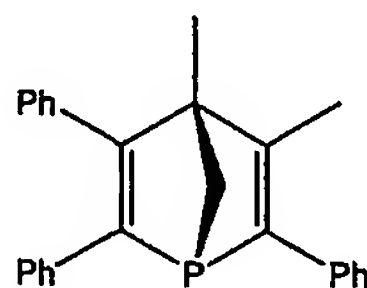
- (C₁-C₆)alkyle; (C₂-C₆)alcényle; (C₁-C₆)alcoxy; (C₂-C₆)acyle ; un radical choisi parmi : -R_a-COOR_b, -R_a-NO₂, -R_a-CN, di-(C₁-C₆)alkylamino, di(C₁-C₆)alkylamino-(C₁-C₆)alkyle, -R_a-CO-N(R_b)₂, -R_a-hal, -R_aCF₃ et -O-CF₃ (dans lesquels R_a représente une liaison ou (C₁-C₆)alkylène, R_b identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou (C₁-C₆)alkyle; et hal représente halogène);
- ou bien encore le radical :



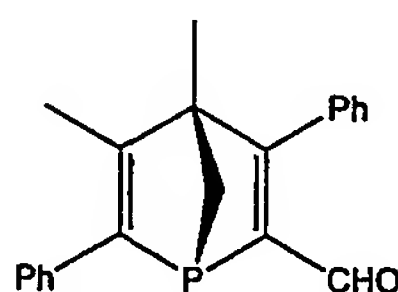
- où R_d est choisi parmi (C₁-C₆)alkyle; (C₂-C₆)alcényle; (C₁-C₆)alcoxy; (C₂-C₆)acyle; -R_a-COOR_b; -R_a-NO₂; -R_a-CN; di-(C₁-C₆)alkylamino, di(C₁-C₆)alkylamino-(C₁-C₆)alkyle; -R_a-CO-N(R_b)₂ ; -R_a-hal; -R_a-CF₃ et -O-CF₃ (dans lesquels R_a, R_b et hal sont tels que définis ci-dessus);
- m représente un entier compris entre 0 et 5;
- R_c représente une liaison; (C₁-C₆)alkylène; -O-; -CO-; -COO-; -NR_b-; -CO-NR_b-; -S-; -SO₂-; -NR_b-CO-; R_b étant tel que défini ci-dessus

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la phosphine répond soit à la formule II soit à la formule III suivantes :

20 Formule (II) :



Formule (III) :



6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les composés des métaux de transition sont choisis parmi les composés du nickel, du palladium et du fer.
- 5 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les composés des métaux de transition préférés sont ceux du nickel et sont choisis parmi :
- 10 les composés dans lequel le nickel est au degré d'oxydation zéro comme le tétracyanonickelate de potassium $K_4 [Ni(CN)_4]$, le bis(acrylonitrile) nickel zéro, le bis(cyclooctadiène-1,5) nickel et les dérivés contenant des ligands du groupe Va comme le tétrakis(triphényl-phosphine) nickel zéro ;
- 15 les composés du nickel comme les carboxylates, carbonate, bicarbonate, borate, bromure, chlorure, citrate, thiocyanate, cyanure, formiate, hydroxyde, hydrophosphite, phosphite, phosphate et dérivés, iodure, nitrate, sulfate, sulfite, aryl- et alkyl-sulfonates.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les composés organiques comportant au moins une double liaison éthylénique sont choisis parmi les dioléfines comme le butadiène, l'isoprène, l'hexadiène-1,5, le
- 20 cyclooctadiène-1,5, les nitriles aliphatiques à insaturation éthylénique, particulièrement les pentène-nitriles linéaires comme le pentène-3 nitrile, le pentène-4 nitrile, les monooléfines comme le styrène, le méthyl-styrène, le vinyl-naphtalène, le cyclohexène, le méthyl-cyclohexène ainsi que les mélanges de plusieurs de ces composés.
- 25 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité de composé du nickel ou d'un autre métal de transition utilisée est choisie de telle sorte qu'il y ait par mole de composé organique à hydrocyaner ou isomériser entre 10^{-4} et 1 mole de nickel ou de l'autre métal de transition mis en
- 30 oeuvre et en ce que la quantité de phosphine de formule (I) utilisée est choisie de telle sorte que le nombre de moles de ce composé rapporté à 1 mole de métal de transition soit de 0,5 à 500.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la
- 35 réaction d'hydrocyanation est réalisée à une température de $10^{\circ}C$ à $200^{\circ}C$.

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes d'hydrocyanation en
dintriles de composés nitriles à insaturation éthylénique, par réaction avec le
cyanure d'hydrogène, caractérisé en ce que l'on opère en présence d'un système
catalytique comprenant au moins un composé d'un métal de transition, au moins
5 une phosphine de formule (I) et un cocatalyseur consistant en au moins un acide
de Lewis.
12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que les composés nitriles à
insaturation éthylénique sont choisis parmi les nitriles aliphatiques à insaturation
éthylénique comprenant les pentène-nitriles linéaires comme le pentène-3 nitrile,
10 le pentène-4 nitrile et leurs mélanges.
13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que les pentène-nitriles
linéaires contiennent des quantités, généralement minoritaires, d'autres
15 composés, comme le méthyl-2 butène-3 nitrile, le méthyl-2 butène-2 nitrile, le
pentène-2 nitrile, le valéronitrile, l'adiponitrile, le méthyl-2 glutaronitrile, l'éthyl-2
succinonitrile ou le butadiène.
14. Procédé selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que l'acide de
20 Lewis mis en oeuvre comme cocatalyseur est choisi parmi les composés des
éléments des groupes Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb et VIII de la
Classification périodique des éléments.
15. Procédé selon l'une des revendications 11 à 14, caractérisé en ce que l'acide de
25 Lewis est choisi parmi les sels choisis dans le groupe des halogénures, sulfates,
sulfonates, halogénoalkylsulfonates, perhalogénoalkyl sulfonates, carboxylates et
phosphates.
16. Procédé selon l'une des revendications 11 à 15, caractérisé en ce que l'acide de
30 Lewis est choisi parmi le chlorure de zinc, le bromure de zinc, l'iodure de zinc, le
chlorure de manganèse, le bromure de manganèse, le chlorure de cadmium, le
bromure de cadmium, le chlorure stanneux, le bromure stanneux, le sulfate
stanneux, le tartrate stanneux, le trifluorométhylsulfonate d'indium, les chlorures
ou bromures des éléments des terres rares comme le lanthane, le cérium, le
35 praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium, le
dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutétium, le chlorure de
cobalt, le chlorure ferreux, le chlorure d'yttrium et leurs mélanges.

17. Procédé selon l'une des revendications 11 à 16, caractérisé en ce que l'acide de Lewis mis en oeuvre représente de 0,01 à 50 moles par mole de composé de métal de transition.
- 5
18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que l'on réalise en absence de cyanure d'hydrogène l'isomérisation en pentène-nitriles du méthyl-2 butène-3 nitrile présent dans le mélange réactionnel provenant de l'hydrocyanation du butadiène, en opérant en présence d'un catalyseur
- 10 comportant au moins une phosphine de formule (I) et au moins un composé d'un métal de transition.
19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le méthyl-2 butène-3 nitrile soumis à l'isomérisation est mis en oeuvre seul ou en mélange avec du méthyl-2 butène-2 nitrile, du pentène-4 nitrile, du pentène-3 nitrile, du pentène-2 nitrile, du butadiène, de l'adiponitrile, du méthyl-2 glutaronitrile, de l'éthyl-2 succinonitrile ou du valéronitrile.
- 15
20. Procédé selon l'une des revendications 18 ou 19, caractérisé en ce que la réaction d'isomérisation est réalisée à une température de 10°C à 200°C.
- 20
21. Procédé selon l'une des revendications 18 à 20, caractérisé en ce que l'isomérisation en pentène-nitriles du méthyl-2 butène-3 nitrile est réalisée en présence d'au moins un composé d'un métal de transition, d'au moins une phosphine de formule (I) et un cocatalyseur consistant en au moins un acide de Lewis.
- 25